DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.170539

赵强, 秦晓波, 吕成文, 李玉娥, 吴红宝, 廖育林, 鲁艳红. 亚热带农业小流域水体氮素及其稳定同位素分布特征[J]. 中国生态农业学报, 2017, DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.170539
Zhao Q, Qin X B, Lü C W, Li Y E, Wu H B, Liao Y L, Lu Y H. Distribution of nitrogen and its stable isotope from a small agricultural catchment in the subtropics[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2017, DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.170539

亚热带农业小流域水体氮素及其稳定同位素分布特征*

赵 强[1,2], 秦晓波[2**], 吕成文[1], 李玉娥[2], 吴红宝[1,2], 廖育林[3], 鲁艳红[3]

(1. 安徽师范大学国土资源与旅游学院 芜湖 241000; 2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业部农业环境重点实验室 北京 100081; 3. 湖南省土壤肥料研究所 长沙 410125)

摘 要: 为控制流域氮素养分流失、改善流域水体环境, 以亚热带典型农业小流域脱甲河为研究对象, 对表层水体铵态氮(NH_4^+-N)、硝态氮(NO_3^--N)浓度和水体硝态氮 $\delta^{15}N(\delta^{15}N\text{-}NO_3^-)$、沉积物有机质 $\delta^{15}N(\delta^{15}N$-Org)浓度进行了连续试验观测, 分析了氮素浓度及其稳定同位素值的时空特征, 探讨了影响氮素分布的环境因子及水体 NO_3^-和沉积物有机质氮素的可能来源。结果表明: 水体 NO_3^--N 浓度明显高于 NH_4^+-N, 均值分别为 1.62 mg·L^{-1}、0.90 mg·L^{-1}, 分别在 6 月、8 月及冬季较高; 城镇区和农田区水体 NH_4^+-N 浓度与其他类型区差异显著(P<0.05), 并且显著高于其他水体, NO_3^--N 浓度在城镇区、农田区及山间林地区较高, 水库区较低。支流 NH_4^+-N 浓度高于干流, 均表现为冬季>春季>夏季>秋季; 干流、支流 NO_3^--N 浓度分别表现为冬季>夏季>秋季>春季、秋季>冬季>夏季>春季。源头和出口处水体均表现为 NO_3^--N 浓度高于 NH_4^+-N, 源头处水体氮素浓度低于出口处。水体 $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$及底泥 $\delta^{15}N$-Org 值分布范围分别为–19.87‰~8.11‰和–0.69‰~6.51‰, 水体 $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$最高值在Ⅲ级河段, 最低值出现于Ⅳ级河段, 各级河段间水体 $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ 11 月差异较小, 而 1、2 月差异明显; 河流底泥 $\delta^{15}N$-Org 最高值也位于Ⅲ级河段, 而最低值则在Ⅰ级河段, Ⅲ、Ⅳ级河段 $\delta^{15}N$-Org 值随时间变化趋势较为一致, Ⅰ、Ⅱ级河段 $\delta^{15}N$-Org 最小值出现于 1 月。总之, 脱甲河水体存在氮素污染现象且以外源输入为主; 水体氮素来源主要为土壤有机质、人工合成肥料及陆源有机质; 开展流域氮素分布及来源研究对认识流域尺度氮污染物的源解析具有一定科学意义。

关键词: 脱甲河; 亚热带农业小流域; 氮污染; 氮同位素; 氮素来源
中图分类号: X522 **文献标识码:** A

Distribution of nitrogen and its stable isotope from a small agricultural catchment in the subtropics*

ZHAO Qiang[1,2], QIN Xiaobo[2**], LYU Chengwen[1], LI Yu'e[2], WU Hongbao[1,2]

(1. College of Territorial Resources and Tourism, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China; 2. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences / Key Laboratory of Agricultural Environment, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract: The Tuojia River basin, a typical agricultural catchment in the subtropics, was investigated in this study to clarify the spatial and temporal distribution characteristics of nitrogen and the related stable isotopes in water system of the catchment. The environmental factors influencing nitrogen distribution and the sources of nitrate nitrogen and sediment organic matter nitrogen were also determined. The concentrations of NH_4^+-N and NO_3^--N in surface water were analysed in a continuous monitoring experiment. At the same time, the characteristics of $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ in water and of $\delta^{15}N$-Org in sediments were determined. Results showed that the concentration of NO_3^--N was significantly higher than that of NH_4^+-N in the river, with respective mean values of 1.62 mg·L^{-1} and 0.90 mg·L^{-1}. Higher values occurred in June, August and winter periods. NH_4^+-N concentrations in urban and farmland regions were significantly different (P < 0.05) from other areas and obviously higher than that than that in other water bodies. The concentrations of NO_3^--N in urban, farmland and forest areas were higher than in other regions, with lower values in reservoir areas. The order of

* 国家自然科学基金面上项目(41475129)和国家发改委 CDM 基金赠款项目(2014081)资助
**通讯作者: 秦晓波, 主要从事农田温室气体减排技术及潜力评估研究。E-mail: qinxiaobo@caas.cn
赵强, 主要从事小流域氮循环及其稳定同位素溯源研究。E-mail: 2459407179@qq.com
收稿日期: 2017-06-09 接受日期: 2017-08-18
* This study was supported by the National Natural Science Foundation of China (41475129) and the China National Development and Reform Commission CDM Foundation (2014081).
**Corresponding author, E-mail: qinxiaobo@caas.cn
Received Jun. 9, 2017; accepted Aug. 18, 2017

seasonal variations in NH_4^+-N concentration in mainstream and tributary flows was winter > spring > summer > autumn, while that of NO_3^--N concentration was winter > summer > autumn > spring in mainstream, and autumn > winter > summer > spring in tributary flows. The concentrations of NO_3^--N of mainstream and tributary flows were high but similar, and NH_4^+-N concentration in tributary flow was higher than that in mainstream flow. At source and estuary, NO_3^--N concentration was higher than NH_4^+-N concentration. Also, nitrogen concentration of at source was lower than that in estuaries. The distributions of δ^{15} values (δ^{15}N-NO_3^-) in the river and δ^{15}N in sediment organic matters (δ^{15}N-Org) were respectively −19.87‰ to 8.11‰ and −0.69‰ to 6.51‰. While the highest value of δ^{15}N-NO_3^- was in the reach III, the lowest was in the reach IV of the river. The difference in δ^{15}N-NO_3^- among different reaches was small in November, but was obvious in January and February. Also while the highest value of δ^{15}N-Org in river sediment was also in the reach III, the lowest was in the reach I. The variation trend in δ^{15}N-Org in the reach III and reach IV was consistent with change in research time. However, the lowest δ^{15}N-Org was in January in the reach Ⅰ and Ⅱ. The research indicated that there was nitrogen pollution in Tuojia River basin, and exogenous nitrogen was the priority in the region. The main environmental factors that influenced water pollution in the region included domestic sewage, industrial wastewater, farmland nitrogen and livestock/poultry waste. In addition, the sources of nitrogen in water bodies and sediments were mainly soil organic matter, synthetic fertilizers and terrestrial organic matter. The source of nitrogen in river systems was consistent with the identified environmental factors that caused nitrogen pollution. The study of the distributions and sources of nitrogen in the basin provided scientific basis for controlling nitrogen loss in the catchment, guiding agricultural production and improving water environment in the study area.

Keywords: Tuojia River basin; Subtropics agricultural basin; Nitrogen pollution; Nitrogen isotope; Nitrogen source

氮循环是自然界中最重要的过程之一，氮素是所有生物体所需的主要元素，并且广泛应用于工农业生产活动[1-2]。在过去的 25 亿年中由人类活动投入的氮对氮循环的影响最为明显[3], 20 世纪以来，人类对氮循环的贡献急剧增加[4]。氮的使用在人类社会发展中具有重要意义，但过量的氮也是淡水生态系统、河口和沿海地区水体富营养化的重要原因[5]。氮素污染问题已引起研究者的广泛关注。已有研究表明，径流水体中的氮损失主要以 NH_4^+-N、NO_3^--N 形式存在[6]，而影响氮素流失的因素很多，主要有气候(降水)、土壤、土质、地形、植被、耕作方式、种植结构、畜禽养殖模式等[7]。如朱媛媛等[8]为了解丹江口水库流域氮素污染状况，探讨了其氮素时空分布特征，发现入库河流总氮控制的关键在于溶解性有机氮和硝酸盐氮的控制；廖剑宇等[9]分析了东江干支流水体各形态氮的分布，发现水体氮素污染严重，氮源主要是农业面源污染、生活和工业直接点源污染；赵海超等[10]对洱海入湖河流、干湿沉降和沉积物内源等来源的氮的负荷、形态及其时空变化特征进行了研究，发现控制洱海外源入湖氮负荷，应以雨季之初为关键时期。以上研究都分析了水体氮素的分布特征，探讨了影响其分布的环境因子。但传统研究方法多是通过调查污染区的土地利用类型并结合水体理化学特征辨析污染源，这种方法得出的结论多是间接性的，不能确定水系氮素的最终来源[11]。

稳定同位素溯源技术不仅能揭示生物体的食物来源及组成、消费者和生产者间的营养关系，还能有效地评价水生生态系统的营养水平并且反映人类活动对水域环境影响程度[12]。氮同位素组成是水环境中人为氮源的有效示踪剂，其组成的变化能够用来监测受人类活动和污水影响的浅层水生生态系统的变化[13]。目前，该方法已经成为判断水域生态系统中氮素来源的重要手段，在国内的应用研究也有相关报道，但主要集中在地下水[14]、大型河流[15-16]、湖泊[17-19]及水库[20]等水体，而对亚热带典型农业小流域水系的研究比较缺乏。亚热带农业小流域深受当地居民工农业活动影响，其水系氮素养分循环带有明显的“人类”印记，流域内水系类型复杂多样，使得小流域水系承载了大量的陆地生态系统氮输入[21-22]。中亚热带典型农业小流域——脱甲河流域农业活动频繁，氮素污染现象明显。故本文以脱甲河为研究对象，在分析流域水系氮素时空分布特征的基础上，利用稳定同位素溯源技术探析流域水体 NO_3^--N 及沉积物有机质 δ^{15}N 的组成及时空特征，探讨影响氮素分布的环境因子及水系氮素的可能来源，为控制该区养分流失和氮污染提供依据。

1　材料与方法

1.1　研究区概况

脱甲河流域为中亚热带典型农业小流域，位于湖南省东部的长沙县金井镇境内(27°55′~28°40′N, 112°56′~113°30′E)，属湘江水系二级支流，流域面积为 52.10 km^2，平均海拔 98.3 m，地势总体呈北高南低趋势，为典型红壤丘陵地貌。研究区内年平均气温 17.2 ℃，年平均降雨量 1 422 mm[23]，四季分明，为典型亚热带湿润季风气候。流域内土地利用类型多样，有林地、水田、茶园、果园以及菜地等类型，其中以林地、水田和茶园为主，水稻种植面积占流域面积的 32%[23]。区内土壤类型以红壤为主，农业活动较为频繁，作物以双季稻为主，主要分布于河谷、河漫滩等低洼平缓地带。农业生产中大量化肥和农药的施用，尤其是化学氮肥的不合理施用，使得区内非点源污染较为明显。

1.2　样点设置

通过查阅研究区相关文献及对脱甲河小流域实地考察，根据流域水系结构特征，在河流干支流共设置20个采样点(图 1), A1—A13 为干流采样点, B1—B7 为支流采样点。根据流域土地利用类型特征，将研究区域水体进一步划分为 5 个子类型区，分别是金井城区(A1、A2、A3、B1)、农田区(A4、A5、A6、A8、A9、A10 及 B2、B3、B4、B5、B6)、居民生活区(A11)、山间林地(A7)和水库区水体(A12、A13、B7)。另外，为讨论河流不同组分氮素分布特征，将河流水体分为源头区(A7、A12、A13)、河流出口(A1)、干流(A2-A11)、支流(B1-B7)。根据流域水系分级特征，将河流从源头(A7)至河口(A1)分为Ⅰ~Ⅳ级河段(见图 1)。稳定氮同位素样品取样点为 A7、B3、A5、A1，分别代表Ⅰ~Ⅳ级不同河段取样点。

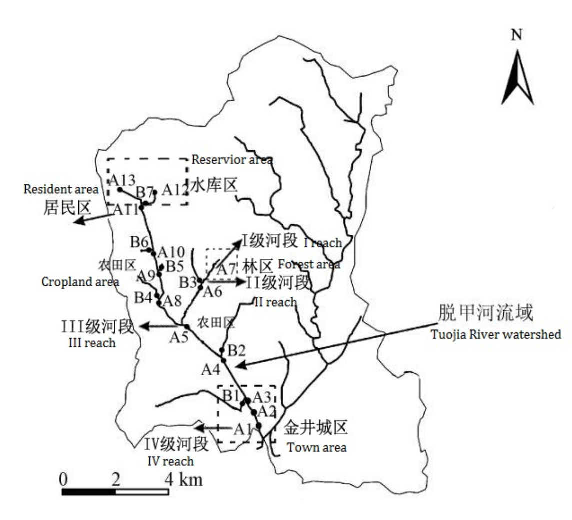


图 1　脱甲河位置及采样点分布

Fig. 1　Lcation of Tuojia River and the distribution of sampling sites

1.3　样品采集及检测

1.3.1　水样采集及其 NH_4^+-N、NO_3^--N 浓度测定

每个采样点取约 200 mL 表层水体(0~30 cm)水样装入聚乙烯塑料瓶内并贴好标签。水样采 3 个重复，取得的水样 3 h 内运回实验室，冷藏(1~4 ℃)或冷冻(−20 ℃)保存，样品每月集中分析一次以获得 NH_4^+-N、NO_3^--N 浓度数据。分析时，冷藏保存的新鲜样品可直接进行分析，冷冻保存的样品需在冷藏室 4 ℃条件下解冻 24 h 再进行分析[23]。在中国科学院亚热带农业生态研究所用流动注射仪(FIA-500 star, FOSS)测定水体 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的质量浓度。

1.3.2　水体及底泥沉积物有机质 $\delta^{15}N$ 测定

水体及底泥沉积物有机质 $\delta^{15}N$ 取样方法同上。样品运回实验室后，首先将沉积物样品在 60~70 ℃干燥箱中干燥 24~48 h，烘干的样品用研钵、球磨机或磨碎机粉碎，为了保证样品的均匀，粉碎后过 60 目筛。之后称量过筛后的样品，通过固体自动进样器送入元素分析仪，样品中含氮物质依次经过元素分析仪的氧化炉和还原炉反应生成 N_2，生成的 N_2 通过 ConfloIV 接口进入质谱仪(IRMS-MAT253)，得到 $^{15}N/^{14}N$ 比值。液体样品经过酸化浓缩、干燥成固体粉末后，直接通过 EA-IRMS 联用仪测定其氮同位素比值[24]。上述操作过程均在中国科学院亚热带农业生态研究所进行，其计算公式为:

$$\delta^{15}N(‰) = \left[\left(R_{sample} - R_{standard}\right)/R_{standard}\right]\times 1\,000 \quad (1)$$

$$R={}^{15}N/{}^{14}N \quad (2)$$

式中: R_{sample} 和 $R_{standard}$ 分别是所测样品和标样的同位素比值，$^{15}N/^{14}N$ 对应于大气中的氮标准，分析误差<1‰。

1.4　数据处理

利用 SPSS 17.0 软件对数据进行统计分析与处理，首先对 NH_4^+-N、NO_3^--N 浓度数据进行正态性检验(Shapiro-Wilk 检验)，其不服从正态分布(P<0.05)，从而采用非参数检验(Kruskal-Wallis 检验)，再通过单因素 ANOVA 分析 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 浓度的时空差异性。使用 Microsoft Excel 2007 对试验数据进行均值和标准误差处理并绘制图表，图中误差线均为标准误差。

2　结果与分析

2.1　脱甲河流域表层水体氮素浓度特征

研究周期内，脱甲河表层水体 NH_4^+-N、NO_3^--N 浓度(图 2)变化范围分别是 0.30~1.35 $mg\cdot L^{-1}$[均值为 0.90±0.10 $mg\cdot L^{-1}$]、0.82~2.45 $mg\cdot L^{-1}$ [均值为 1.62±0.16 $mg\cdot L^{-1}$], NO_3^--N 浓度显著高于 NH_4^+-N; NH_4^+-N 浓度在 3 月、6 月、12 月至次年 2 月高于其均值, NO_3^--N 浓度于 8 月、11 月至次年 2 月高于其均值，浓度均在冬季较高。

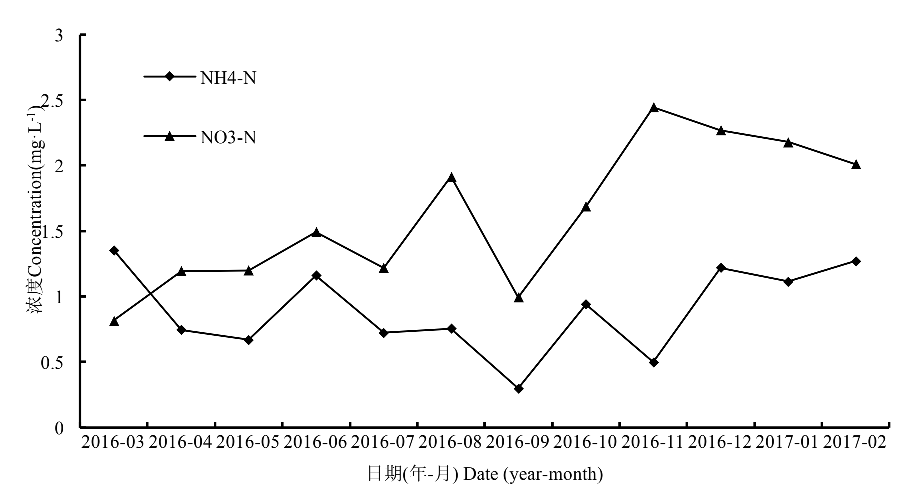


图 2　脱甲河水体 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 浓度变化特征

Fig. 2　Variation characteristics of NH_4^+-N and NO_3^--N concentrations in Tuojia River

2.2　脱甲河流域不同类型区水体氮素浓度变化特征

图 3a 表明，研究周期内，不同类型区水体 NO_3^--N 浓度均高于 NH_4^+-N，其中山间林地区水体氮素浓度差异最为明显；城镇区、农田区水体 NH_4^+-N 浓度(0.98 mg·L^{-1}、1.10 mg·L^{-1})与其他地区差异显著(P<0.05)；城镇区、农田区及山间林地区水体 NO_3^--N 浓度较高，水库区较低。从四季来看，城镇区、农田区水体 NH_4^+-N 浓度均较高，山间林地区、水库区 NH_4^+-N 浓度表现为夏季显著高于其他季节(图 3b)。各类型区 NO_3^--N 浓度以冬季较高，春季较低，城镇区、农田区水体 NO_3^--N 浓度特征与 NH_4^+-N 类似，均高于其他水体，林地区 NO_3^--N 也是夏季高于其他季节(图 3c)。

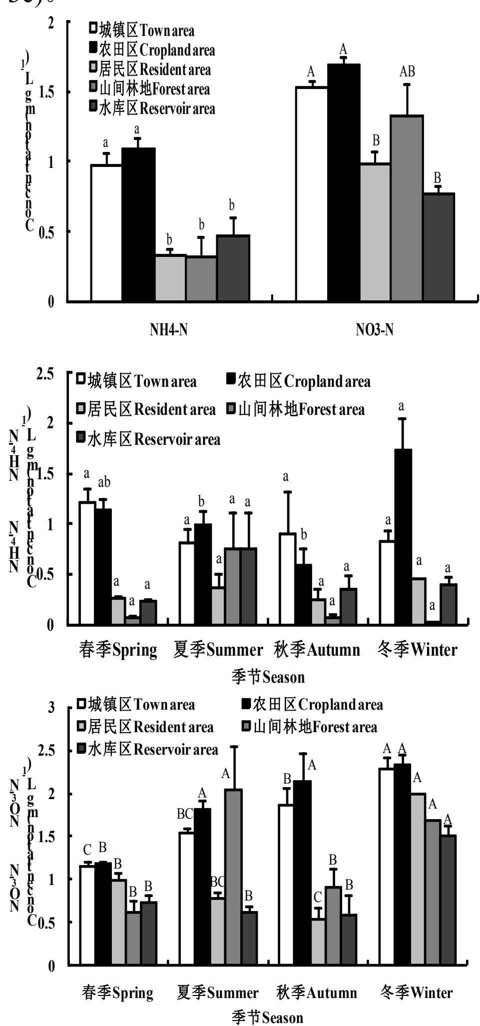


图 3　研究期间不同类型区水体的 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 浓度(a)及不同季节不同类型区 NH_4^+-N(b)和 NO_3^--N(c)浓度变化特征

Fig. 3　Concentrations of NH_4^+-N and NO_3^--N during the study period (a) and seasonal concentration variations of NH_4^+-N (b) and NO_3^--N (c) of water body of different land use types

图 3a 中不同字母表示不同类型区水体 NH_4^+-N、NO_3^--N 浓度差异显著(P<0.05)。图 3b、3c 中不同字母表示同一类型区水体四季 NH_4^+-N、NO_3^--N 浓度差异显著(P<0.05)。Different letters in the figure a indicate significant differences at 0.05 level in NH_4^+-N, NO_3^--N concentration among different types land use types. Different letters in the figure b and c indicate significant differences at 0.05 level in NH_4^+-N, NO_3^--N concentration among four seasons for the same land use types.

2.3 河流干支流、源头、河口水体氮素变化特征

河流干、支流、源头和河口水体均表现为 NO_3^--N 浓度高于 NH_4^+-N(表 1)。四季范围内(图 4)，干流 NH_4^+-N 浓度冬季与秋季差异显著(P<0.05)，支流 NH_4^+-N 浓度冬季与其他 3 季差异达显著水平(P<0.05)，而春、夏、秋季差异不显著，NH_4^+-N 浓度均呈现支流高于干流；NO_3^--N 浓度冬、春季差异显著(P<0.05)，在春、夏及冬季均为干流略高于支流，秋季为支流高于干流。

表 1 脱甲河干支流、源头及河口 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 浓度

Table 1 Concentrations of NH_4^+-N and NO_3^--N of mainstream, tributaries, source and estuary of Tuojia River

	干流 Mainstream	支流 Tributaries	源头 Source	出口 Estuary
NH_4^+-N (mg·L^{-1})	0.79±0.06	1.24±0.12	0.50±0.15	0.73±0.06
NO_3^--N (mg·L^{-1})	1.57±0.06	1.53±0.07	0.94±0.10	1.60±0.10

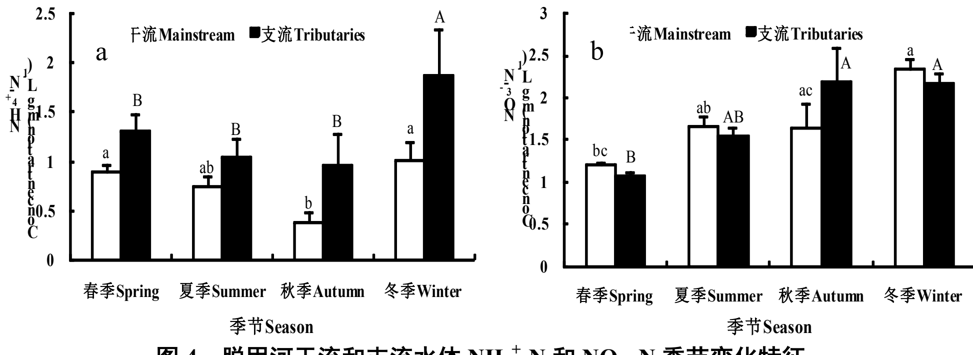


图 4 脱甲河干流和支流水体 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 季节变化特征

Fig. 4 Seasonal variation characteristics of NH_4^+-N and NO_3^--N concentrations of mainstream and tributaries of Tuojia River

图中不同小、大写字母分别表示干流、支流四季差异显著(P<0.05)。Different lowercase and capital letters indicate significant differences at 0.05 level among four seasons for mainstream and tributaries, respectively.

河流源头、出口处水体均表现为 NO_3^--N 浓度高于 NH_4^+-N，出口处水体 NH_4^+-N、NO_3^--N 浓度均高于源头(表 1)。源头 NH_4^+-N 浓度春、秋、冬 3 季与夏季差异显著(P<0.05)，而出口处冬、秋差异达到显著水平(P<0.05)，表现为出口处水体 NH_4^+-N 浓度高于源头，但源头 NH_4^+-N 夏季浓度高于其他 3 季；源头 NO_3^--N 浓度四季差异不显著，夏冬季高而春秋低，出口则表现为冬季与其他季节差异显著(P<0.05)，呈现 NO_3^--N 浓度四季均为源头低于出口，源头、出口水体 NO_3^--N 均为冬季高于其他 3 季(图 5)。

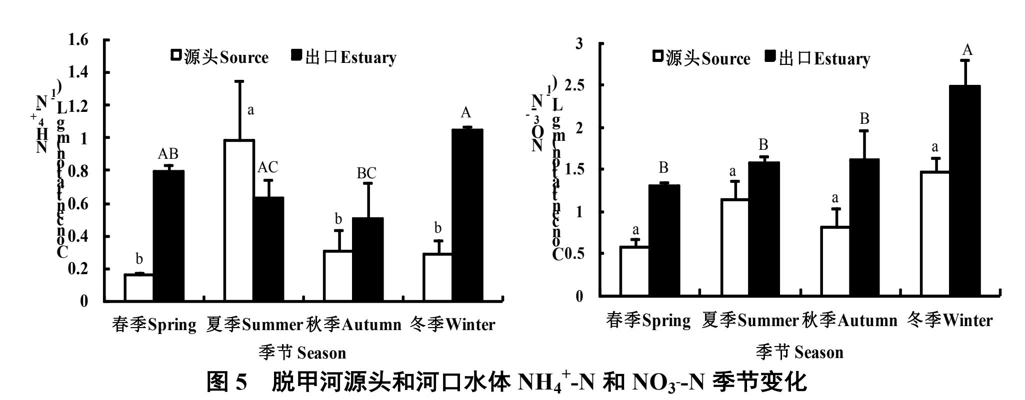


图 5 脱甲河源头和河口水体 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 季节变化

Fig. 5 Seasonal variation characteristics of NH_4^+-N and NO_3^--N concentrations of source and estuary in Tuojia River

图中不同小、大写字母分别表示源头、出口四季差异显著(P<0.05)。Different lowercase and capital letters indicate significant differences at 0.05 level among four seasons for source and estuary, respectively.

2.4 水体和底泥有机质 $\delta^{15}N$ 分布特征

研究周期内，水体 $\delta^{15}N$ 值($\delta^{15}N$-NO_3^-，图 6a)总体波动范围为–19.87‰~8.11‰，Ⅳ级河段(A1)、Ⅲ级河段(A5)、Ⅱ级河段(B3)和Ⅰ级河段(A7)水体的 $\delta^{15}N$-NO_3^-均值分别为(–11.42±7.02)‰、(3.61±0.78)‰、(2.55±0.55)‰和(3.41±2.37)‰，最高值位于Ⅲ级河段，最低值位于Ⅳ级河段；各级河段水体 $\delta^{15}N$-NO_3^- 11 月差异较小，且差异不明显；而 1、2 月差异明显，Ⅳ级河段呈递减趋势且明显偏负，Ⅲ级河段则呈递增趋势，Ⅰ级河段在 1 月值较高。河流底泥 $\delta^{15}N$ 值($\delta^{15}N$-Org，图 6b)变化范围为–0.69‰~6.51‰，Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ级

河段均值分别为 1.39‰、2.83‰、5.51‰和 3.46‰，最高值与水体 $\delta^{15}N-NO_3^-$相似也位于Ⅲ级河段，最低值则出现于Ⅰ级河段；Ⅰ、Ⅱ级河段底泥 $\delta^{15}N$-Org 随时间序列变化趋势较为一致，均在 1 月为低值且偏负，而Ⅲ、Ⅳ级河段底泥 $\delta^{15}N$-Org 变化趋势也相近，但其于 1 月出现较高值。

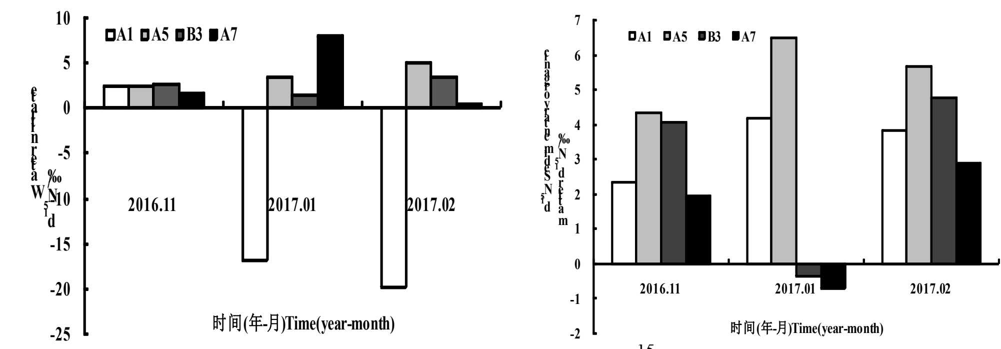


图 6 脱甲河水体(a)和底泥有机质(b)的 $\delta^{15}N$ 值变化特征

Fig. 6 Variation characteristics of $\delta^{15}N$ values of water body (a) and organic matters of sediments (b) of Tuojia River

图中 A7、B3、A5 和 A1 分别代表 I、II、III和IV级河段。In the figure, A7, B3, A5 and A1 are on behalf of I, Ⅱ, Ⅲ and Ⅳ reaches of Tuojia River, respectively.

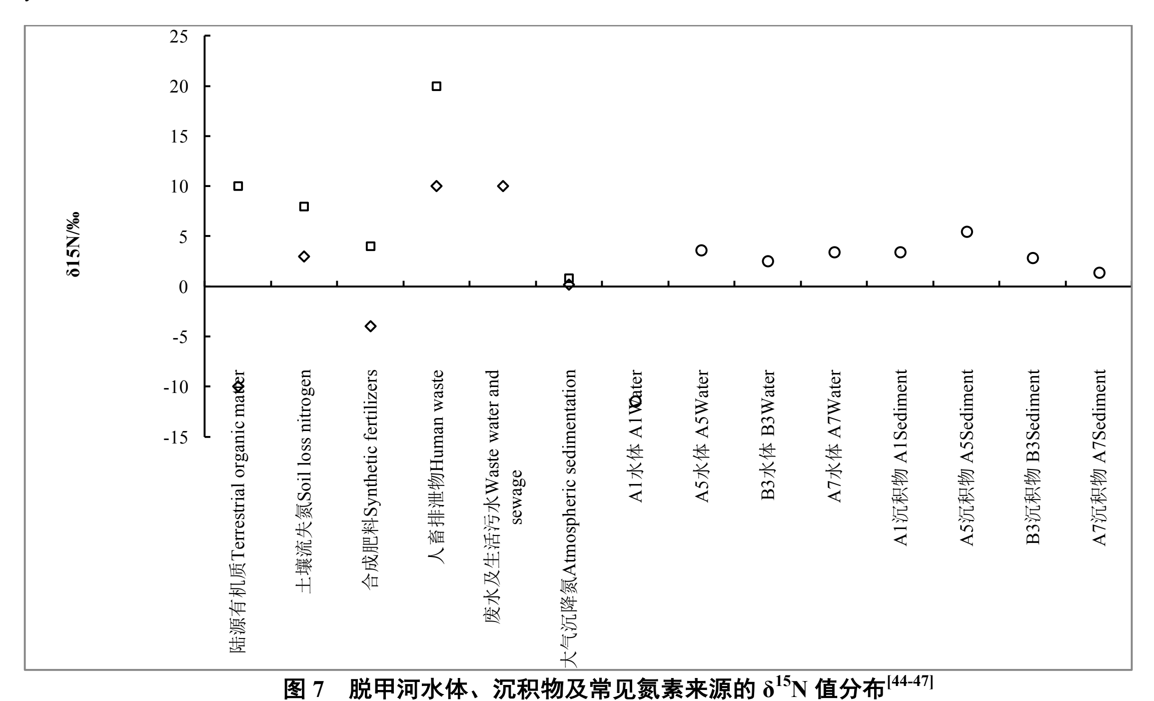


图 7 脱甲河水体、沉积物及常见氮素来源的 $\delta^{15}N$ 值分布[44-47]

Fig. 7 Distribution of $\delta^{15}N$ values of the water body, sediments and common nitrogen sources in Tuojia River

图中正方形和棱形分别代表各常见氮素来源 $\delta^{15}N$ 的高、低值，圆形为本试验观测的水体和沉积物有机质的 $\delta^{15}N$ 值。In the figure, the squares and prisms represent high and low values of $\delta^{15}N$ of the common nitrogen sources, respectively; the circle represent the $\delta^{15}N$ values of the water body and organic matter of the sediments observed in this experiment.

沉积物中氮同位素信号能反映陆生和水生输入沉积物中的相对分布，外源输入中氮负荷的增加也可以导致沉积物 $\delta^{15}N$-Org 升高，水体 $\delta^{15}N-NO_3^-$的变化也可以反映农业化肥以及城市污染物的输入[16]。已有研究表明(图 7)，陆源有机质 $\delta^{15}N$ 值的范围为–10‰~10‰，水源性有机质 $\delta^{15}N$ 平均值约为 6.5‰[25]。土壤流失氮的 $\delta^{15}N$ 为 3‰~8‰，合成化肥的 $\delta^{15}N$ 为–4‰~4‰[26]，人畜排泄物中的硝酸盐 $\delta^{15}N$ 为 10‰~20‰[27]，大气沉降 NO_3^--N $\delta^{15}N$ 值在 0.2‰~0.8‰范围内变化[28]。利用含氮物质的 $\delta^{15}N$ 特征值范围，结合测定的氮元素浓度，便可以判别河流含氮污染物的主要来源。从图 7 判断，脱甲河流域水体氮素以外源氮输入为主，生产生活污水、农业面源污染以及畜禽养殖废弃物可能是水体氮素污染的主要环境因子。

3 讨论

脱甲河水体 NH_4^+-N、NO_3^--N 浓度年均值分别为 0.90 $mg\cdot L^{-1}$、1.62 $mg\cdot L^{-1}$，已呈现氮素污染现象，其 NO_3^--N 浓度高于 NH_4^+-N，与亚热带河流[9,29-30]以及鄱阳湖、太湖等[31-32]湖泊水体氮素差异较为相似(表 2)。而与赵钰等、荣楠等[33-34]在子牙河和海河流域的研究结果明显不同，原因是海河流域分布着各大中型城市，工业废水与生活污水排放量大，同时农田面积广且氮肥流失严重，畜禽养殖规模较大，氮等污染物入河系数高[35]，但本研究区域为农业小流域，区内林地面积较广，其次为农田、茶园、建筑用地等，污染物排放量

相对较小。然而与丹江口水库区对比发现，本研究区域 NH_4^+-N 浓度高于丹江口水库区域，原因是丹江口库区氮污染主要受城镇化及南水北调工程影响[33]，而脱甲流域受农业生产活动影响显著。此外，6 月份 NH_4^+-N 浓度高可能与当地稻田施肥、排水烤田等农业活动有关，而雨季降雨量的增加，畜禽粪便等随径流的入河量也会增多，导致水体 NH_4^+-N 浓度升高；7 月是该地区早稻收割和晚稻插秧时间，早稻种植时期的残留氮肥及晚稻所施用底肥的共同作用可能导致水体 NO_3^--N 浓度在 8 月出现峰值，与宋立芳等[37]在该区域的研究结果相一致。李永梅等[38]也指出 NH_4^+-N 转化为 NO_3^--N 约需 1 个月。此外，该区域为亚热带季风气候区，冬季河流处于枯水期，河流径流量减小，水体自净能力下降，使得水体中氮素得以积累，再者枯水期城镇生活污水及生产废水等外源氮输入不会减少，而较低的气温也限制了微生物活动，从而导致水体氮素浓度冬季较高[8,23]。

表 2　其他流域水体 NH_4^+-N、NO_3^--N 浓度

Table 2　Concentrations of NH_4^+-N and NO_3^--N in other river basins

流域 River basin	NH_4^+-N (mg·L^{-1})	NO_3^--N (mg·L^{-1})	文献来源 Source of literature
东江 Dongjiang River	0.30±0.16	0.87±0.33	[9]
汉江 Hanjiang River	1.04	1.75	[29]
赣江 Ganjiang River	0.48	1.64	[30]
丹江口 Danjiangkou area	0.71	—	[33]
子牙河 Ziya River	24.87	2.34	[34]
海河 Haihe River	4.25	1.28	[35]
鄱阳湖 Poyanghu	0.47	0.98	[31]
太湖 Taihu	0.75±0.18	2.94±0.64	[32]
脱甲河 Tuojia River	1.26±1.03	1.43±0.55	[23]
脱甲河 Tuojia River	0.63±1.70	1.55±0.03	[36]
脱甲河 Tuojia River	0.90±0.10	1.62±0.16	本研究 This research

本试验发现，流域内城镇区、农田区水体符合国家地表水环境质量[39]的Ⅲ类(NH_4^+-N≤1.0 mg·L^{-1})和Ⅳ类(NH_4^+-N≤1.5 mg·L^{-1})水体标准，其 NH_4^+-N、NO_3^--N 浓度四季均高于其他类型区。脱甲河流域水稻种植面积占 32%，稻田氮肥施用量为 374 kg·hm^{-2}·a^{-1}[37]，其施氮量远超过国际公认的上限 225 kg·hm^{-2}·a^{-1}[40]，并且约有 212.2 kg·hm^{-2}·a^{-1} 在土壤累积或进入水体[41]，而水田土壤犁底层又限制了氮素向深层土壤迁移，使得氮素更易随田间径流损失。再者，河流两岸小型工厂和畜禽养殖场零星分布，居民点较为密集[36]，污水处理设施也较为落后，促进了氮素进入邻近河流，这与 Wang 等[41]、Ongley 等[42]研究结果一致。此外，Wang 等[41]指出由于氮肥的使用，使得流域内的作物土壤对河流氮负荷有重要影响。林杉等[43]对小流域农户氮循环进行了研究，也发现氮肥过度施用和人畜排泄物不当处理造成的农田盈余氮和生活排放氮分别占流域氮负荷的 72%和 28%。可见，农业氮肥施用、居民生活污水是城镇区、农田区水体污染的重要因子。

根据国家地表水环境质量标准[39]，脱甲河支流水体为Ⅳ类水，干流则为Ⅲ类水体，而源头水质较好，接近Ⅱ类水(NH_4^+-N≤0.5 mg·L^{-1})。支流多深入稻田腹地，两岸有菜地分布，农田氮肥施用使得大量氮以 NH_4^+-N 形式进入支流水体并且稻田长期处于淹水状态形成的厌氧环境限制了 NH_4^+-N 的硝化过程[44]，再有支流上游四季均有医院污水排入，多种因素影响下导致支流 NH_4^+-N 浓度高于干流。廖剑宇等[9]对东江水体氮素特征研究指出，河流氮素除干流沿途本身的氮输入外，主要还来自于支流向干流的输送，脱甲河氮素浓度变化与其相似。此外，硝酸盐离子与土壤胶体同带负电荷，不易被土壤微粒吸附，而 NH_4^+-N 携带正电荷易被吸附，其是导致干支流水体 NO_3^--N 较高的因素[45]。而山间林地区(源头区)水体 NO_3^--N 浓度较高的原因可能是亚热带红壤地区森林土壤中好氧条件和较低的土壤 pH 有利于抑制氮素的反硝化过程[46]。河流源头水体 NH_4^+-N 浓度总体较低，与刘智峰[29]、廖剑宇等[9]的研究结果较为相似，原因是源头区受人类活动影响弱，植被覆盖率高，吸收降解了部分污染物。干流沿岸及支流氮素最终汇聚于干流水体，此阶段虽有植物吸收、底泥吸附以及微生物分解等过程影响氮素浓度，干流仍承载了大量氮输入且通过出口汇入另一水体。

根据 δ^{15}N 特征值范围，脱甲河氮源较为复杂，与洱海[18]入湖河流 NO_3^--N 来源也颇为相似，而与十五里河和南淝河[19] NO_3^--N 污染来源不尽相同，这可能与流经区域有关，十五里河流经合肥市区多个功能区，南淝河下游两岸分布有大部分工矿企业。脱甲流域则为典型农业小流域，流域水体受农业活动、小型工厂废水及乡村生活污水影响显著。Ⅲ级河段分布有大面积农田及若干畜禽养殖场，化肥和养殖废弃物可能导致了其 δ^{15}N 值最高，与邢萌等[47]在浐河、涝河的研究结果一致。此外，各级河段水体 δ^{15}N-NO_3^-和 δ^{15}N-Org 值在 1、2 月呈偏高之势，可能是低温环境下，反硝化作用占主要优势，而导致水体 δ^{15}N 值升高[48]。综上所述，脱甲河氮同位素分布具有时空差异，来源主要为土壤流失氮、人工合成化肥及陆源有机质，且与上文引起水体氮素污染的环境因子较为一致，

4 结论

1)总体而言，脱甲河水体氮素污染现象较为明显，以城镇区、农田区水体污染最为显著，分别为III、Ⅳ类水；就河流各部分来看，支流污染较为严重，属于Ⅳ类水体，河流出口为III类水，而源头受人类活动影响较小，水质较好，接近Ⅱ类水。

2)水体氮素分布具有显著时空差异，流域水体环境受居民生产生活影响显著，水体氮素以外源氮输入为主，生产生活污水、农业面源污染以及畜禽养殖废弃物可能是水体氮素污染的主要环境因子。

3)脱甲河水体 $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ 和沉积物 $\delta^{15}N\text{-}Org$ 的分布虽具有时空差异，但各级河段水体和沉积物氮素来源却较为相似，呈现土壤流失氮、人工合成化肥以及陆源有机质共同污染特征。氮污染源与引起水体污染的环境因子较一致。

4)由于单一的氮同位素溯源仍存在不足，下一步需要将氮同位素与氢、氧稳定同位素溯源相结合，综合探讨流域氮污染物直接来源，为控制氮素养分流失及改善水体环境提供科学依据。

参考文献

[1]Lenihan H S, Peterson C H. How habitat degradation through fishery disturbance enhances impacts of hypoxia on oyster reefs[J]. Ecological Applications, 1998, 8(1): 128–140

[2]Liu T, Wang F, Michalski G, et al. Using ^{15}N, ^{17}O, and ^{18}O to determine nitrate sources in the Yellow River, China[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(23): 13412–13421

[3]Canfield D E, Glazer A N, Falkowski P G. The evolution and future of earth’s nitrogen cycle[J]. Science, 2010, 330(6001): 192–196

[4]Povilaitis A, Šileika A, Deelstra J, et al. Nitrogen losses from small agricultural catchments in Lithuania[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2014, 198: 54–64

[5]Savage C, Leavitt P R, Elmgren R. Effects of land use, urbanization, and climate variability on coastal eutrophication in the Baltic Sea[J]. Limnology and Oceanography, 2010, 55(3): 1033–1046

[6]Udawatta R P, Motavalli P P, Garrett H E, et al. Nitrogen losses in runoff from three adjacent agricultural watersheds with claypansoils[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2006, 117(1): 39–48

[7]Zhao G J, Hörmann G, Fohrer N, et al. Development and application of a nitrogen simulation model in a data scarce catchment in South China[J]. Agricultural Water Management, 2011, 98(4): 619–631

[8]朱媛媛，刘琰，周北海，等. 丹江口水库流域氮素时空分布特征[J]. 中国环境监测, 2016, 32(2): 50–57

Zhu Y Y, Liu Y, Zhou B H, et al. The temporal and spatial distribution of nitrogen in Danjiangkou reservoir watershed[J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32(2): 50–57

[9]廖剑宇，彭秋志，郑楚涛，等. 东江干支流水体氮素的时空变化特征[J]. 资源科学, 2013, 35(3): 505–513

Liao J Y, Peng Q Z, Zheng C T, et al. Temporal-spatial distribution of nitrogen in the Dongjiang River and its tributaries[J]. Resources Science, 2013, 35(3): 505–513

[10]赵海超，王圣瑞，焦立新，等. 2010 年洱海全湖氮负荷时空分布特征[J]. 环境科学研究, 2013, 26(4): 389–395

Zhao H C, Wang S R, Jiao L X, et al. Characteristics of temporal and spatial distribution of nitrogen loading in Erhai Lake in 2010[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(4): 389–395

[11]陈法锦，李学辉，贾国东. 氮氧同位素在河流硝酸盐研究中的应用[J]. 地球科学进展, 2007, 22(12): 1251–1257

Chen F J, Li X H, Jia G D. The application of nitrogen and oxygen isotopes in the study of nitrate in rivers[J]. Advances in Earth Science, 2007, 22(12): 1251–1257

[12]梁越，肖化云，刘小真，等. $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 指示不同生态类型湖泊无机氮及有机质来源[J]. 湖泊科学, 2014, 26(5): 691–697

Liang Y, Xiao H Y, Liu X Z, et al. Identifying provenance of inorganic nitrogen and organic matter in different ecotype lakes using $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$[J]. Journal of Lake Sciences, 2014, 26(5): 691–697

[13]Cole M L, Kroeger K D, McClelland J W, et al. Effects of watershed land use on nitrogen concentrations and δ^{15} nitrogen in groundwater[J]. Biogeochemistry, 2006, 77(2): 199–215

[14]汪智军，杨平恒，旷颖仑，等. 基于 ^{15}N 同位素示踪技术的地下河硝态氮来源时空变化特征分析[J]. 环境科学，2009, 30(12): 3548–3554

Wang Z J, Yang P H, Kuang Y L, et al. Temporal and spatial variations of the nitrate-nitrogen sources in an underground river using ^{15}N isotope technique[J]. Environmental Science, 2009, 30(12): 3548–3554

[15]魏秀国，沈承德，孙彦敏，等. 珠江水体悬浮物颗粒有机碳稳定同位素组成及分布特征[J]. 地理科学，2003，23(4)：471–476

Wei X G, Shen C D, Sun Y M, et al. Characteristic of the organic carbon-isotope composition and contribution of suspended matter in the Pearl River[J]. Scientia Geographica Sinica, 2003, 23(4): 471–476

[16]吴莹, 张经, 张再峰, 等. 长江悬浮颗粒物中稳定碳、氮同位素的季节分布[J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(5): 546–552
Wu Y, Zhang J, Zhang Z F, et al. Seasonal variability of stable carbon and nitrogen isotope of suspended particulate matter in the Changjiang River[J]. Oceanologiaet Limnologia Sinica, 2002, 33(5): 546–552
[17]王毛兰, 赖建平, 胡珂图, 等. 鄱阳湖表层沉积物有机碳、氮同位素特征及其来源分析[J]. 中国环境科学, 2014, 34(4): 1019–1025
Wang M L, Lai J P, Hu K T, et al. Compositions and sources of stable organic carbon and nitrogen isotopes in surface sediments of Poyang Lake[J]. China Environmental Science, 2014, 34(4): 1019–1025
[18]倪兆奎, 王圣瑞, 赵海超, 等. 洱海入湖河流水体悬浮颗粒物有机碳氮来源特征[J]. 环境科学研究, 2013, 26(3): 287–293
Ni Z K, Wang S R, Zhao H C, et al. The sources of organic carbon and nitrogen of suspended particulate matter in inflow river of Erhai Lake[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(3): 287–293
[19]刘姝, 孔繁翔, 蔡元锋, 等. 巢湖四条入湖河流硝态氮污染来源的氮稳定同位素解析[J]. 湖泊科学, 2012, 24(6): 952–956
Liu S, Kong F X, Cai Y F, et al. Nitrogen stable isotope study on nitrate nitrogen pollution of four in flowing rivers of Lake Chaohu[J]. Journal of Lake Sciences, 2012, 24(6): 952–956
[20]郭凯, 赵文, 王珊, 等. 白石水库颗粒有机物及沉积物中碳、氮稳定同位素的空间分布特征[J]. 环境科学, 2015, 36(12): 4430–4435
Guo K, Zhao W, Wang S, et al. Spatial distribution of stable isotopes in particle organic matters and sediments from Baishi Reservoirs[J]. Environmental Science, 2015, 36(12): 4430–4435
[21]He B, Kanae S, Oki T, et al. Assessment of global nitrogen pollution in rivers using an integrated biogeochemical modeling framework[J]. Water Research, 2011, 45(8): 2573–2586
[22]Butman D, Raymond P A. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States[J]. Nature Geoscience, 2011, 4(12): 839–842
[23]张羽, 秦晓波, 廖育林, 等. 亚热带农业小流域水系 N_2O 扩散通量及其影响因素[J]. 农业工程学报, 2016, 32(7): 215–223
Zhang Y, Qin X B, Liao Y L, et al. Diffusion flux of N_2O and its influencing factor in agricultural watershed of subtropics[J]. Transactions of the CSAE, 2016, 32(7): 215–223
[24]Yuan H Z, Zhu Z K, Liu S L, et al. Microbial utilization of rice root exudates: ^{13}C labeling and PLFA composition[J]. Biology and Fertility of Soils, 2016, 52(5): 615–627
[25]Gearing J N. The use of stable isotope ratios for tracing the nearshore-offshore exchange of organic matter[M]//Jansson B O. Coastal-Offshore Ecosystem Interactions. Berlin Heidelberg: Springer, 1988, 22: 69–101
[26]Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review[J]. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, 1986, 59: 87–102
[27]Ruiz-Fernández A C, Hillaire-Marcel C, Ghaleb B, et al. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: Geochemical evidence from organic matter and nutrients[J]. Environmental Pollution, 2002, 118(3): 365–377
[28]Sigman D M, Altabet M A, Francois R, et al. The isotopic composition of diatom-bound nitrogen in Southern Ocean sediments[J]. Paleoceanography, 1999, 14(2): 118–134
[29]刘智峰. 汉江上游水体氮素污染特征[J]. 水土保持通报, 2014, 34(5): 317–321
Liu Z F. Nitrogen pollution characteristics in upstream of Hanjiang River[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2014, 34(5): 317–321
[30]王鹏, 齐述华, 袁瑞强. 赣江流域土地利用方式对无机氮的影响[J]. 环境科学学报, 2015, 35(3): 826–835
Wang P, Qi S H, Yuan R Q. Investigation of the impacts of land use on inorganic nitrogen in the Ganjiang River[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(3): 826–835
[31]刘倩纯, 余潮, 张杰, 等. 鄱阳湖水体水质变化特征分析[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(6): 1232–1237
Liu Q C, Yu C, Zhang J, et al. Water quality variations in Poyang Lake[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(6): 1232–1237
[32]邓建才, 陈桥, 翟水晶, 等. 太湖水体中氮、磷空间分布特征及环境效应[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3382–3386
Deng J C, Chen Q, Zhai S J, et al. Spatial distribution characteristics and environmental effect of N and P in water body of Taihu Lake[J]. Environmental Science, 2008, 29(12): 3382–3386
[33]王书航, 王雯雯, 姜霞, 等. 丹江口水库水体氮的时空分布及入库通量[J]. 环境科学研究, 2016, 29(7): 995–1005
Wang S H, Wang W W, Jiang X, et al. Spatial and temporal distribution and flux of nitrogen in water of Danjiangkou Reservoir[J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(7): 995–1005
[34]赵钰, 单保庆, 张文强, 等. 子牙河水系河流氮素组成及空间分布特征[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 143–149
Zhao Y, Shan B Q, Zhang W Q, et al. Forms and spatial distribution characteristics of nitrogen in Ziya River basin[J]. Environmental Science, 2014, 35(1): 143–149
[35]荣楠, 单保庆, 林超, 等. 海河流域河流氮污染特征及其演变趋势[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2): 420–427

Rong N, Shan B Q, Lin C, et al. Evolution of the nitrogen pollution in the Hai River basin[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(2): 420–427
[36]吴红宝, 秦晓波, 吕成文, 等. 脱甲河流域水体溶解有机碳时空分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(10): 1968–1976
Wu H B, Qin X B, Lv C W, et al. Spatial and temporal distribution of dissolved organic carbon in Tuojia River watershed[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(10): 1968–1976
[37]宋立芳, 王毅, 吴金水, 等. 水稻种植对中亚热带红壤丘陵区小流域氮磷养分输出的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 150–156
Song L F, Wang Y, Wu J S, et al. Impact of rice agriculture on nitrogen and phosphorus exports in streams in hilly red soil Earth region of central subtropics[J]. Environmental Science, 2014, 35(1): 150–156
[38]李永梅, 杜彩琼, 林春苗, 等. 铵态氮肥施入土壤中的转化[J]. 云南农业大学学报, 2003, 18(1): 26–29
Li Y M, Du C Q, Lin C M, et al. The transformation of ammonium-nitrogen in the soil after fertilizer application[J]. Journal of Yunnan Agricultural University, 2003, 18(1): 26–29
[39]国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
State Environmental Protection Administration, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB 3838-2002 Environmental Quality Standards for Surface Water[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002
[40]高懋芳. 小清河流域农业面源氮素污染模拟研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011
Gao M F. Simulation study on nitrogen pollution of agricultural facial source in Xiaoqing River watershed[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011
[41]Wang Y, Li Y, Liu X L, et al. Relating land use patterns to stream nutrient levels in red soil agricultural catchments in subtropical central China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(17): 10481–10492
[42]Ongley E D, Zhang X L, Tao Y. Current status of agricultural and rural non-point source pollution assessment in China[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(5): 1159–1168
[43]林杉, 冯明磊, 胡荣桂, 等. 三峡库区小流域农户氮循环和排放特征[J]. 环境科学, 2010, 31(3): 632–638
Lin S, Feng M L, Hu R G, et al. Characteristics of nitrogen cycling in farm systems in a small watershed of Three Gorges Reservoir area, China[J]. Environmental Sciences, 2010, 31(3): 632–638
[44]Feng Y W, Yoshinaga I, Shiratani E, et al. Characteristics and behavior of nutrients in a paddy field area equipped with a recycling irrigation system[J]. Agricultural Water Management, 2004, 68(1): 47–60
[45]冯明磊. 三峡地区小流域氮循环及其对水体氮含量的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010
Feng M L. Nitrogen cycling and its influence on nitrogen in water of small watersheds in the three gorges area[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010
[46]Saleh-Lakha S, Shannon K E, Henderson S L, et al. Effect of pH and temperature on denitrification gene expression and activity in *Pseudomonasmandelii*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2009, 75(12): 3903–3911
[47]邢萌, 刘卫国, 胡婧. 浐河、涝河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪[J]. 环境科学, 2010, 31(10): 2305–2310
Xing M, Liu W G, Hu J. Using nitrate isotope to trace the nitrogen pollution in Chanhe and Laohe river[J]. Environmental Science, 2010, 31(10): 2305–2310
[48] Zhang J B, Zhu T B, Cai Z C, et al. Nitrogen cycling in forest soils across climate gradients in Eastern China[J]. Plant and Soil, 2011, 342(1/2): 419–432